

# PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/11236
A61K 7/42	A2	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. März 1999 (11.03.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP (22) Internationales Anmeldedatum: 2. September 1998 (		MX, PL, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH,
(30) Prioritätsdaten: 197 39 447.7  2. September 1997 (02.09.9)  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US) B.V. [NL/NL]; Egelskoog 7-9, NL-1822 BM (NL).	. CO1	Veröffentlicht Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.  Y aar
<ul> <li>(72) Erfinder; und</li> <li>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CERNASOV, [US/US]; 34 Edward Drive, Ringwood, NJ 074 SYGENGCO, Noel [US/US]; 48 Cartier Drive, Park, NJ 08823 (US). MACCHIO, Ralph [US/Mooney Road, Flanders, NJ 07836 (US). KUI Rupali [US/US]; 26 Soloman Drive, Bridgewater, US).</li> <li>(74) Anwalt: WALTER, Wolf-Jürgen; Felke &amp; Walter, nenstrasse 1-2, D-10367 Berlin (DE).</li> </ul>	56 (US Frankl US]; 1 LKARN NJ 088	S). yn 94 VI,

- (54) Title: EMULSIFIER-FREE TRANSPARENT SUN PROTECTION GEL
- (54) Bezeichnung: EMULGATORFREIES KLARES SONNENSCHUTZGEL

### (57) Abstract

The invention relates to a transparent sun protection gel with excellent stability and a high oil or light protection agent content in addition to being transparent. The inventive sun protection gel contains 0.01 and 15 wt. % methylvinyl ether and maleic acid copolymers which are cross linked with decadiene, 0.1 and 30 wt. % cosmetic oil, 0.1 - 30 wt. % organic light protection agent, >1 - 85 wt. % water, 1.1 - 50 wt. % usual cosmetic additives, and 1.1 - 45 wt. % light protection agents and other additives.

### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein neues klares Sonnenschutzgel, das ohne Emulgatorgehalt neben seiner Transparenz eine ausgezeichnete Stabilität und hohe Gehalte an Öl bzw. Lichtschutzmitteln aufweist. Das Sonnenschutzgel hat einen Gehalt an einem mit Decadien vernetzten Copolymeren von Methylvinylether und Maleinsäure von 0.01 bis 15 Gew.-%, einem kosmetisch einsetzbaren Öl von 0.1 bis 30 Gew.-%, einem organischen Lichtschutzmittel von 0,1 bis 30 Gew.-%, Wasser im Bereich von >1 bis 85 Gew.-%, kosmetisch üblichen Additiven im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, wobei der Gehalt an Lichtschutzmitteln und anderen Additiven zusammen im Bereich von 1,1 bis 45 Gew.-% liegt.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

L								
	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
l	AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
l	ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
l	ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
l	AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Techad
l	BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
l	BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
l	BR	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
۱	BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Turkei
L	BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
l	BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
L	BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
L	BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
l	CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
l	CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
l	CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
l	CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
ı	CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
l	CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
l	CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
ı	CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
l	CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
l	DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
١	DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
ı	EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

1

5

### Emulgatorfreies klares Sonnenschutzgel

10

15

20

25

30

35

Die Erfindung betrifft ein neues klares Sonnenschutzgel, das ohne Emulgatorgehalt eine ausgezeichnete Stabilität und hohe Gehalte an Öl bzw. Lichtschutzmitteln aufweist.

Aus der DE 43 03 983 sind kosmetische Lichtschutzformulierungen bekannt, die auf Basis einer Hydrodispersion anorganische Pigmente und organische UVA- und UVB-Filtersubstanzen enthalten können und dabei ohne Emulgator zu nichtklebrigen und nicht agglomerierenden Zubereitungen verarbeitet werden können.

Weiterhin sind aus der US-A-5035890 emulgatorfreie Gele als Handund Bodylotionen bekannt. Die in den Beispielen aufgeführten hohen Ölgehalte sind jedoch auf das Roh-Gemisch beschränkt, und bei Wassergehalten von > 1 Gew-%, bezogen auf das Endprodukt, erhält man ein milchig-trübes Gel.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue klare Gele bereitzustellen, die auf Basis hoher Ölgehalte auch hohe Anteile an organischen Lichtschutzmitteln enthalten können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein emulgatorfreies klares Sonnenschutzgel, das gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an

- a) einem mit Decadien vernetzten Copolymeren von Methylvinylether und Maleinsäure im Bereich von 0,01 bis 15 Gew-%;
- b) einem kosmetisch einsetzbaren öl im Bereich von 0,1 bis 30

2

### Gew-%;

c) einem organischen Lichtschutzmittel oder Lichtschutzmittelgemisch im Bereich von 0,1 bis 30 Gew-%;

- d) Wasser im Bereich von >1 bis 85 Gew-%;
- e) kosmetisch üblichen Additiven im Bereich von 1 bis 50 Gew-%, wobei der Gehalt an Lichtschutzmitteln und anderen Additiven zusammen im Bereich von 1,1 bis 45 Gew-% liegt; und wobei alle Prozentangaben jeweils auf den Gehalt der Gesamtzusammensetzung bezogen sind;
- und das hergestellt ist durch Vermischen des mit Decadien vernetzten Copolymeren von Methylvinylether und Maleinsäure mit
  Wasser unter Temperaturerhöhung auf 70-80 °C zu einem vorgeformten Gel und Einbringen der Lichtschutzmittel ohne Wasserphase
  direkt in das vorgeformte Gel unter Rühren bei 30-40 °C bis zur
  Bildung des klaren Gels, wobei das vorgeformte Gel gegebenenfalls
  weitere Bestandteile der Formulierung enthalten kann.

Das Copolymere ist nicht-acrylisch und benzenfrei und beispielsweise unter dem CTFA-Namen "PVM/MA Decadiene Crosspolymer" als Stabilisator bekannt.

Das Copolymere wird in dem erfindungsgemäßen Sonnenschutzgel vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew-%, insbesondere 1 bis 5 Gew-% eingesetzt.

25

30

35

20

Überraschenderweise lassen sich mit dem Copolymeren klare halbfeste Gele bilden auch mit Gehalten an Öl und sonstigen Additiven
zusammen bis zu 45 Gew-%, teilweise bis 50 Gew-% und sogar bis 55
Gew-%. Dadurch wird es möglich, größere Mengen an organischen
Sonnenschutzfiltern in das Gel aufzunehmen und damit Lichtschutzfaktoren (SPF = sun protection factor) im Bereich von SPF 15 - 20
zu erreichen. Die Bildung klarer d.h. transparenter Gele ist
insbesondere auch deshalb überraschend, weil Wassergehalte über
1 Gew-% zusammen mit den organischen Lichtschutzmitteln und den
Ölen normalerweise zu milchigen Emulsionen und damit milchigen
oder trüben Gelen führen. Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise wird jedoch auch bei hohen Wassergehalten zusammen mit den
Ölen und Lichtschutzmitteln der Formulierung ein klares Gel

3

erhalten.

5

15

25

30

35

Als öle können erfindungsgemäß flüssige Ester wie Triglyceride, Dicaprylmaleat oder Isopropylmyristat, Mineralöl, pflanzliche öle, Siliconöle wie Dimethicone und Cyclomethicone usw. sowie Gemische davon eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Siliconöle.

Bevorzugte Bereiche für die öligen Substanzen sind 0,5 bis 25 10 Gew-%, insbesondere 1 bis 15 Gew-%.

Als organische Lichtschutzmittel können eingesetzt werden Benzophenon-Derivate, 3-Benzylidencampher-Derivate, Ester der Zimtsäure oder der Salicylsäure, 4-Aminobenzoesäure-Derivate, wie zum Beispiel Benzophenone-3, Butylmethoxydibenzoylmethane, Octylmethoxycinnamate, Octylsalicylate sowie auch wasserlösliche Produkte wie Phenylbenimidazolsulfonsäure oder Benzophenonsulfonsäure-Derivate. Auch Kombinationen mit UVA-Filtern sind möglich.

Die Menge an Lichtschutzmittel allein liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 20 Gew-%, insbesondere 5 bis 15 Gew-%.

Als kosmetisch nützliche Additive können eingesetzt werden Alkohole, Diole, Polyole, wie zum Beispiel Ethanol, Isopropanol, Propylenglycol, Glycerin, Ethylenglycol, Co-Co-Alkohole usw.; Methyl-, Ethyl oder Butylether mit Ethylenglycol, Propylenglycol oder Diethylenglycol; Vitamine wie Vitamin A oder Vitamin E; Panthenol, Aloe vera, Allantoin, Bisabolol; Farbstoffe; Konservierungsmittel; Schutzmittel; Feuchthaltemittel; Antioxidationsmittel; pH-Regulatoren; Pigmente wie lösliches Melanin; Parfüm; Kupfergluconat usw.

Dabei kann der Gehalt der Additive allein vorzugsweise im Bereich von 1 bis 30 Gew-% liegen, zusammen mit Sonnenschutzmitteln jedoch bis zu 55 Gew-%. Ein solch hoher Gehalt in einem klaren Gel läßt besonders gute Gestaltungsmöglichkeiten für spezielle Anwendungsformen des Gels zu.

4

Wasser kann in einer Menge von mehr als 1 Gew-% bis 85 Gew-% vorhanden sein, insbesondere 40 bis 85 Gew-%. Einen Emulgator enthält das erfindungsgemäße Gel nicht.

- Ein besonders vorteilhafte klares Sonenschutzgel enthält:
  mit Decadien vernetzte Copolymere von Methylvinylether und Maleinsäure im Bereich von > 0,1 bis 5 Gew-%;
  ein kosmetisch einsetzbares öl oder ölgemisch und ein organisches
  Lichtschutzmittel zusammen im Bereich von 5 bis
- 10 18 Gew-%;
  Wasser im Bereich von 40 bis 85 Gew-%;
  kosmetisch übliche Additive im Bereich von 5 bis 25 Gew-%, wobei
  der Gehalt an Lichtschutzmitteln und anderen Additiven zusammen
  im Bereich von 25 bis 40 Gew-% liegt.
- Gegenüber den bereits genannten Vorteilen des erfindungsgemäßen Sonnenschutzmittels ist das gebildete Gel nicht klebrig, was bei üblichen Gelen mit höheren Wassergehalten normalerweise der Fall ist. Es ist weiterhin sehr glatt und samtartig und hat mehr das Aussehen eines Hautpflegeproduktes. Es ist nicht ölig, wie dies bei vergleichbaren Emulsionen der Fall sein kann. Infolge der Transparenz kann das Gel auch in besonders ästhetischen Verpakkungen wie transparenten Tuben, Druckbehältern etc. angeboten werden
- Die Herstellung des erfindungsgemäßen klaren Gels erfolgt ohne Emulgator in der Weise, daß das vernetzte Coplymere als Pulver unter starkem Rühren und Homogenisieren in vorgelegtes Wasser eingesprüht wird und danach zwecks Hydratisierung des Copolymeren die Temperatur auf 70 bis 75 °C erhöht wird. Nach dem Abkühlen wird die Ölphase mit den entsprechenden Bestandteilen zugesetzt und dann die Lichtschutzmittel in flüssiger Form und unter Rühren bei 30 bis 35 °C. Danach erfolgt die Einstellung der gewünschten Konsistenz (Viskosität) in bekannter Weise, zum Beispiel durch Neutralisation mit einer vorgemischten Aminlösung.

Das erfindungsgemäße Gel wurde über mehrere Monate stabil bei Raumtemperatur und bei 40 und 45 und 50 °C gelagert, ohne daß

5

Veränderungen festgestellt wurden. Auch Tests mit Frost/Tau-Zyklen ergaben keine nachteiligen Werte. Die nach Brookfield gemessene Viskosität, die allgemein zwischen 13.000 und 17.000 cps lag, wurde über den Lagerzeitraum beibehalten.

5

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Alle Angaben darin sind auf das Gewicht bezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

10	Beispiel 1 Transparentes Sonnenschutzgel	SPF 8
	Phase A	
	Glycerin	2,0
	Allantoin	0,5
	PVM/MA Decadiene Crosspolymer	0,53
15	Disodium EDTA	0,05
	deionisiertes Wasser	q.s. ad 100
	Phase B	
	Propylenglycol/Wasser/Glyceryl	
	Polymethacrylate	3,0
20	Phase C	
	lösliches Melanin	0,02
	D-Panthenol	1,0
	Wasser	3,0
	Phase D	
25	Kupfergluconat	0,1
	Aloe vera	0,1
	Glycine	0,05
	Wasser	2,0
	Phase E	
30	Farbstoffe	2,0
	Phase F	
	Dimethicone	1,0
	Phase G	
	Octyl Methoxycinnamate	7,0
35	Benzophenone-3	2,0
	Butyl Methoxydibenzoylmethane	1,0
	Tocopheryl Acetate	0,2

	Phase H	
	Parfüm	0,3
	Phase I	
	Konservierungsmittel	0,6
5	Phase J	
	Tromethamine	0,4
	Wasser	2,0
	Beispiel 2 Transparentes Sonnenschutzgel	II - SPF 15
10	Phase A	
	Allantoin	1,0
	PVM/MA Decadiene Crosspolymer	0,2
	Disodium EDTA	0,1
	deionisiertes Wasser	q.s. ad 100
15	Phase B	
	Propylenglycol/Wasser/Glyceryl	2.0
	Polymethacrylate	2,0
	Phase C	0 1
	lösliches Melanin	0,1
20	D-Panthenol	2,0
	Wasser	3,0
	Phase D	0.0
	Aloe vera	0,2
	Wasser	2,0
25	Phase E	
	Farbstoffe	4,0
•	Phase F	
	Dimethicone	2,0
	Phase G	
30	Octyl Methoxycinnamate	7,5
	Benzophenone-3	3,0
	Butyl Methoxydibenzoylmethane	2,0
	Tocopheryl Acetate	2,0
	Phase H	
35	Parfüm	0,6
	Phase I	
	Konservierungsmittel	0,7

	Phase J	
	Tromethamine	0,5
	Wasser	2,0
5	Beispiel 3 Transparentes Sonnenschutzgel	III - SPF 18
	Phase A	
	Glycerin	5,0
	Allantoin	2,0
	PVM/MA Decadiene Crosspolymer	1,5
10	Disodium EDTA	0,2
	deionisiertes Wasser	q.s. ad 100
	Phase B	
	Propylenglycol/Wasser/Glyceryl	
	Polymethacrylate	5,0
15	Phase C	
	lösliches Melanin	0,2
	D-Panthenol	3,0
	Wasser	3,0
	Phase D	
20	Kupfergluconat	0,1
	Aloe vera	0,5
	Glycine	0,08
	Wasser	2,0
	Phase E	
25	Farbstoffe	6,0
	Phase F	
	Dimethicone	3,0
	Phase G	
	Octyl Methoxycinnamate	7,5
30	Benzophenone-3	4,0
	Butyl Methoxydibenzoylmethane	4,0
	Tocopheryl Acetate	1,0
	Phase H	
	Parfüm	0,4
35	Phase I	
	Konservierungsmittel	0,9
	Phase J	
	Tromethamine	0,6

8

Wasser 3,0

Die Bestandteile der Phase A wurden jeweils vermischt unter Einsprühen von pulverförmigem PVM/MA Decadiene Crosspolymer, und die Temperatur wurde auf etwa 75 °C unter Rühren erhöht. Bei etwa 70 °C wurde die Phase B hinzugegeben und dann auf 30 bis 35 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die separat vorgemischte Phase C hinzugegeben und dann die ebenfalls vorgemischte Phase D und die Farbstoffe der Phase E.

Nach Zugabe der Phase F bis zur Verteilung der gebildeten feinen Tröpfchen wurden die Bestandteile der Phase G separat bei 50 bis 55 °C gemischt, auf 30 bis 35 °C abgekühlt und dann dem Gemisch im Hauptbehälter zugesetzt.

Nacheinander wurden anschließend die Phasen H, I und J zugegeben und bei 25 bis 30 °C bis zum Erhalt eines klaren Gels vermischt.

Für das erhaltenen Produkt wurde der SPF in vivo unter Bestrahlung mit einer 150 W Xenon-Bogenlampe gemäß "Proposed Monograph for OTC Sunscreen Drug Products" der US-Food and Drug
Administration v. 25.8.78, Fed. Reg. Vol 43, No. 166, 38206-38269
gemessen.

25

5

10

15

WO 99/11236

9

### Patentansprüche

- 1. Emulgatorfreies klares Sonnenschutzgel,
- 5 gekennzeichnet durch einen Gehalt an
  - a) einem mit Decadien vernetzten Copolymeren von Methylvinylether und Maleinsäure im Bereich von 0,01 bis 15 Gew-%;
  - b) einem kosmetisch einsetzbaren öl im Bereich von 0,1 bis 30 Gew-%;
- c) einem organischen Lichtschutzmittel im Bereich von 0,1 bis 30 Gew-%;
  - d) Wasser im Bereich von >1 bis 85 Gew-%;
  - e) kosmetisch üblichen Additiven im Bereich von 1 bis 50 Gew-
  - %, wobei der Gehalt an Lichtschutzmitteln und anderen Additi-
- ven zusammen im Bereich von 1,1 bis 45 Gew-% liegt; und wobei alle Prozentangaben jeweils auf den Gehalt der Gesamtzusammensetzung bezogen sind;
  - und das hergestellt ist durch Vermischen des mit Decadien vernetzten Copolymeren von Methylvinylether und Maleinsäure mit
- Wasser unter Temperaturerhöhung auf 70-80 °C zu einem vorgeformten Gel und Einbringen der Lichtschutzmittel ohne Wasserphase direkt in das vorgeformte Gel unter Rühren bei 30-40 °C bis zur Bildung des klaren Gels, wobei das vorgeformte Gel gegebenenfalls weitere Bestandteile der Formulierung enthalten
- 25 kann.
  - 2. Sonnenschutzgel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere von Methylvinylether und Maleinsäure im Bereich von 0,5 bis 10 Gew-% enthalten ist.

- 3. Sonnenschutzgel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere von Methylvinylether und Maleinsäure im Bereich von 0,5 bis 5 Gew-% enthalten ist.
- 4. Sonnenschutzgel nach Anspruch 1, dadurch g kennz ichnet, daß das Öl im Bereich von 0,1 bis 25 Gew-% nthalten ist.

- 5. Sonnenschutzgel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das öl im Bereich von 0,1 bis 15 Gew-% enthalten ist.
- 6. Sonnenschutzgel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 5 daß das Lichtschutzmittel im Bereich von 5 bis 20 Gew-% enthalten ist.
  - 7. Sonnenschutzgel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser im Bereich von 10 bis 85 Gew-% enthalten ist.
- 8. Sonnenschutzgel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser im Bereich von 40 bis 85 Gew-% enthalten ist.
- 9. Sonnenschutzgel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 15 daß der Gehalt an Lichtschutzmitteln und anderen Additiven zusammen im Bereich von 10 bis 50 Gew-% liegt.
- 10. Sonnenschutzgel nach Ansprüch 1, dadurch gekennzeichnet,
  daß das öl ein flüssiger Ester, ein Mineralöl, ein Pflanzenöl,
  ein Siliconöl oder ein Gemisch davon ist.
  - 11. Sonnenschutzgel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält:
- mit Decadien vernetzte Copolymere von Methylvinylether und

  Maleinsäure im Bereich von > 0,1 bis 5 Gew-%;
  ein kosmetisch einsetzbares öl oder ölgemisch und ein organisches Lichtschutzmittel zusammen im Bereich von 9 bis

  18 Gew-%;
- Wasser im Bereich von 40 bis 85 Gew-%; und vorzugsweise

  kosmetisch übliche Additive im Bereich von 1 bis 30 Gew-%,
  wobei der Gehalt an Lichtschutzmitteln und anderen Additiven
  zusammen im Bereich von bis zu 55 Gew-% liegt.
- 12. Sonnenschutzgel nach Anspruch 1 oder 11, dadurch gekenn-25 zeichnet, daß das kosmetische öl ein flüchtiges öl ist.

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/11236 A61K 7/42 **A3** (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. März 1999 (11.03.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/05556

(22) Internationales Anmeldedatum: 2. September 1998 (02.09.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 39 447.7

2. September 1997 (02.09.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COTY B.V. [NL/NL]; Egelskoog 7-9, NL-1822 BM Alkmaar (NL).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CERNASOV, Domnica [US/US]; 34 Edward Drive, Ringwood, NJ 07456 (US). SYGENGCO, Noel [US/US]; 48 Cartier Drive, Franklyn Park, NJ 08823 (US). MACCHIO, Ralph [US/US]; 194 Mooney Road, Flanders, NJ 07836 (US). KULKARNI, Rupali [US/US]; 26 Soloman Drive, Bridgewater, NJ 08807 (US).
- (74) Anwalt: WALTER, Wolf-Jürgen; Felke & Walter, Normannenstrasse 1-2, D-10367 Berlin (DE).

Veröffentlicht

PT. SE).

Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 14. Mai 1999 (14.05.99)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR,

MX, PL, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH,

CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

- (54) Title: EMULSIFIER-FREE TRANSPARENT SUN PROTECTION GEL
- (54) Bezeichnung: EMULGATORFREIES KLARES SONNENSCHUTZGEL

### (57) Abstract

The invention relates to a transparent sun protection gel with excellent stability and a high oil or light protection agent content in addition to being transparent. The inventive sun protection gel contains 0.01 and 15 wt. % methylvinyl ether and maleic acid copolymers which are cross linked with decadiene, 0.1 and 30 wt. % cosmetic oil, 0.1 - 30 wt. % organic light protection agent, >1 - 85 wt. % water, 1.1 -50 wt. % usual cosmetic additives, and 1.1 - 45 wt. % light protection agents and other additives.

### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein neues klares Sonnenschutzgel, das ohne Emulgatorgehalt neben seiner Transparenz eine ausgezeichnete Stabilität und hohe Gehalte an Öl bzw. Lichtschutzmitteln aufweist. Das Sonnenschutzgel hat einen Gehalt an einem mit Decadien vernetzten Copolymeren von Methylvinylether und Maleinsäure von 0,01 bis 15 Gew.-%, einem kosmetisch einsetzbaren Öl von 0,1 bis 30 Gew.-%, einem organischen Lichtschutzmittel von 0,1 bis 30 Gew.-%, Wasser im Bereich von >1 bis 85 Gew.-%, kosmetisch üblichen Additiven im Bereich von I bis 50 Gew.-%, wobei der Gehalt an Lichtschutzmitteln und anderen Additiven zusammen im Bereich von 1,1 bis 45 Gew.-% liegt.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasili <del>e</del> n	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan ·	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PΤ	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

i national Application No

A 01 ACC	FIGATION OF COMPANY		1017 11 30	7 03330
IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/42	<del>-</del>		
	International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	tion and IPC		
	SEARCHED	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification A61K	n symbols)	-	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	uch documents are inclu	ided in the fields s	earched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical,	search terms used	1)
				·
			•	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	-	Relevant to claim No.
Α	US 3 821 363 A (BLACK ET AL.) 28	June 1974		1-12
	see column 1, line 64 - column 3,	line 40;		* *-
	claim 1; examples 1-23	·		
A	UO 02 02117 A /TCD INVESTMENTS			
^	WO 93 02117 A (ISP INVESTMENTS) 4 February 1993			1-12
	see the whole document			
Α	FR 1 256 438 A (COLGATE-PALMOLIVE	)		1-12
i	26 June 1961			
	see the whole document			
Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed	in annex.
* Special ca	tegories of cited documents :	*T* Interdegueset sub	Habada Baraba La	
"A" docume	ent defining the general state of the art which is not	"T" later document pub or priority date and	d not in conflict with	the application but
	tered to be of particular relevance document but published on or after the international	invention	·	neory underlying the
filing o	iate	"X" document of particu cannot be conside	red novel or canno	t be considered to
wnich	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventiv	re step when the d	ocument is taken alone
"O" docum	n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular cannot be consider	ered to involve an ir	iventive step when the
other	means	ments, such comb	oined with one of m Dination being obvio	ore other such docu- bus to a person skilled
laterti	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	in the art. "&" document member	of the same patern	t family
Date of the	actual completion of the international search		the international se	
1 1	9 February 1000			
	8 February 1999	26/02/1	999	
Name and r	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer		
	NL - 2280 HV Rijswijk			
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fischer	, J.P.	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 98/05556

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3821363	Α	28-06-1974	NONE	
WO 9302117	A	04-02-1993	US 5145669 A AU 2318492 A	08-09-1992 23-02-1993
FR 1256438	A	26-06-1961	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05556

		i	rui/Er 90/00000
A. KLASSIF IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A61K7/42	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol $A61K$	le)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	weit diese unter die reche	erchierten Gebiete fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und	evtl. verwendete Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommer	den Teile Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 821 363 A (BLACK ET AL.) 28. Juni 1974 siehe Spalte 1, Zeile 64 - Spalte 40; Anspruch 1; Beispiele 1-23	1-12	
Α	WO 93 02117 A (ISP INVESTMENTS) 4. Februar 1993 siehe das ganze Dokument		1-12
۸	FR 1 256 438 A (COLGATE-PALMOLIVE 26. Juni 1961 siehe das ganze Dokument 	:)	1-12
	-		
Weith ento	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang I	Patentfamilie
"A" Veröffer aber n "E" älteres i Anmel "L" Veröffer schein andere soll od ausge! "O" Veröffe B "P" Veröffer dem b	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist.  Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffenticht worden ist  mitlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer  en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden  ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie  führt)  ntllichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,  lenutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach  leanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	oder dem Prontatsc Anmeldung nicht ko Erfindung zugrunde Theorie angegeben "X" Veröffentlichung von kann allein aufgunn erfinderischer Tätigl "Y" Veröffentlichung von kann nicht als auf e werden, wenn die V Veröffentlichungen i diese Verbindung fü "&" Veröffentlichung, die	besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung id dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf eit beruhend betrachtet werden besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung finderischer Tätigkeit beruhend betrachtet eröffentlichung mit einer oder mehreren anderen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und reinen Fachmann nahellegand ist Mitglied derselben Patentlamilie ist
	Abschlusses der internationalen Recherche  8. Februar 1999	Absendedatum des 26/02/19	Internationalen Recherchenberichts
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tef. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Be Fischer	odiensteter

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Ir ationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05556

Im Recherchenberich angeführtes Patentdokun		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3821363	Α	28-06-1974	KEINE	<u> </u>
WO 9302117	A	04-02-1993	US 5145669 A AU 2318492 A	08-09-1992 23-02-1993
FR 1256438	A	26-06-1961	KEINE	